

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-070509

(43)Date of publication of application : 14.03.1995

(51)Int.Cl.

C09D163/00
C09D163/00
C09D163/00
C09D163/00
C09D133/06
C09D143/04
C09D183/04

(21)Application number : 06-135784

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 17.06.1994

(72)Inventor : NANBU TOSHIRO
KAWAGUCHI HIROTOSHI
ONARI HIDEYUKI
FURUKAWA HISAO

(30)Priority

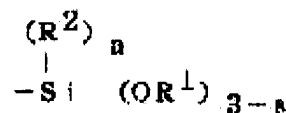
Priority number : 05158877 Priority date : 29.06.1993 Priority country : JP

(54) THERMOSETTING TOPCOATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a topcoating composition which gives a thermosetting coating film excellent in the balance between the retention of water repellency and tight adhesion in recoating, by mixing a carboxylated acrylic polyol, an acrylic copolymer having a specified alkoxysilyl group, a reactive organopolysiloxane, and an epoxy resin.

CONSTITUTION: The composition comprises a carboxylated acrylic polyol, an acrylic copolymer having an alkoxysilyl group of the formula (wherein R¹ is 1-10C alkyl or phenyl; R² is H or a monovalent hydrocarbon group selected from 1-10C alkyl, 1-10C aryl and 1-10C aralkyl; and a is 0, 1 or 2), a reactive organopolysiloxane, and an epoxy resin.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-70509

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 163/00	PKC			
	P J W			
	P K E			
	P K P			
133/06	P G E			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-135784

(22) 出願日 平成6年(1994)6月17日

(31) 優先権主張番号 特願平5-158877

(32) 優先日 平5(1993)6月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 南部 俊郎

神戸市垂水区つつじが丘7丁目1722-20

(72) 発明者 川口 広利

神戸市兵庫区御崎本町1丁目1-6-1508

(72) 発明者 大成 英之

兵庫県高砂市梅井3丁目5-13

(72) 発明者 古川 久夫

神戸市北区筑紫が丘4丁目5の7

(74) 代理人 弁理士 薦田 璋子 (外2名)

(54) 【発明の名称】 熱硬化性上塗り塗料用組成物

(57) 【要約】

【構成】 カルボキシシル基を有するアクリル系ポリオール (A)、アルコキシシリル基を有するアクリル系共重合体 (B)、反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン (C) 及びエポキシ系樹脂 (D) からなる熱硬化性上塗り塗料用組成物。

【効果】 上記組成物を被処理物に塗布することにより、前記被処理物の表面に撥水保持性とリコート密着性との物性バランスに優れた塗膜が形成する。

1

【特許請求の範囲】

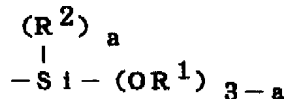
【請求項 1】 (A) カルボキシシル基を有するアクリル系ポリオール

(B) 下記一般式で表されるアルコキシシリル基を有するアクリル系共重合体

(C) 反応性オルガノポリシロキサン、及び

(D) エポキシ系樹脂からなることを特徴とする熱硬化性上塗り塗料用組成物。

【化 1】



(式中、 R^1 は炭素数 1～10 のアルキル基、フェニル基、 R^2 は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のアリール基および炭素数 1～10 のアラルキル基よりなる群から選ばれた 1 価の炭化水素基、 a は 0、1 または 2 である。)

【請求項 2】 前記 (A) 成分の水酸基価が 10～300 mg KOH/g であり、かつ数平均分子量が 1,500～40,000 であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性上塗り塗料用組成物。

【請求項 3】 前記 (B) 成分が、分子内に重合性二重結合とアルコキシシリル基とを併有してなるアルコキシシリル基含有モノマー単位を 5～90 重量%含有する共重合体であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の熱硬化性上塗り塗料用組成物。

【請求項 4】 前記 (C) 成分が、末端および/または側鎖に反応性官能基を有する化合物であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性上塗り塗料用組成物。

【請求項 5】 前記 (D) 成分が、分子中に少なくとも 2 個のエポキシ基を有する樹脂であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性上塗り塗料用組成物。

【請求項 6】 前記 (D) 成分の使用割合が、前記 (A) 成分と前記 (B) 成分との樹脂固形分総量 100 重量部に対して、1～100 重量部であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性上塗り塗料用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は熱硬化性上塗り塗料用組成物に関し、詳しくは、たとえば建築外装、自動車、産業機械、スチール製家具、家電用品、プラスチック部材等に対する上塗り塗料として好適に使用し得る熱硬化性上塗り塗料用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】 従来より、熱硬化性塗料として、アルキドメラミン樹脂塗料、

2

アクリルメラミン樹脂塗料、エポキシメラミン樹脂塗料などが知られている。

【0003】 これらの塗料は、揮発性のメラミンをポリオールの架橋剤として使用するものであるため、副生成物による臭気が問題視されていた。

【0004】 また、メラミンを架橋剤とする上記塗料は、撥水性（水の接触角）の保持性や耐候性の点で未だ満足できるものではなかった。

【0005】 このため、最近になって、特に自動車用塗料などにおいて、省資源、省エネルギー化の観点からメンテナンスフリーの撥水性、すなわち撥水保持性および耐候性に優れた高性能塗料の開発が囑望されてきている。

【0006】 そこで、従来のポリオールおよびメラミンによる架橋形式とは全く異なる形式で架橋し、耐候性、耐薬品性、耐溶剤性などの物性に優れた硬化塗膜を与える、ポリオールおよび加水分解性シリル基含有重合体の混合物からなる塗料が提案された（特開平 1-141952 号公報参照）。

【0007】 しかしながら、この塗料には、撥水性の保持性およびリコート密着性の物性バランスが総じてよくないという問題があった。

【0008】 本発明は、かかる事情に鑑みなされたものであって、その目的は、撥水性の保持性とリコート密着性の物性バランスに優れた硬化塗膜を与え得る熱硬化性上塗り塗料用組成物を提供するところにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明の熱硬化性上塗り塗料用組成物は、

(A) カルボキシシル基を有するアクリル系ポリオール（以下、「カルボキシシル基含有アクリル系ポリオール」あるいは単に「(A) 成分」ともいう）

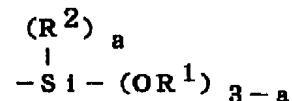
(B) 下記一般式で表されるアルコキシシリル基を有するアクリル系共重合体（以下、「アルコキシシリル基含有アクリル系共重合体」あるいは単に「(B) 成分」ともいう）

(C) 反応性オルガノポリシロキサン（以下、単に「(C) 成分」ともいう）、及び

(D) エポキシ系樹脂（以下、単に「(D) 成分」ともいう）からなるものである。

【0010】

【化 2】



(式中、 R^1 は炭素数 1～10 のアルキル基、フェニル基、 R^2 は水素原子または炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のアリール基および炭素数 1～10 のアラルキル基よりなる群から選ばれた 1 価の炭化水素

基、aは0、1または2である。)

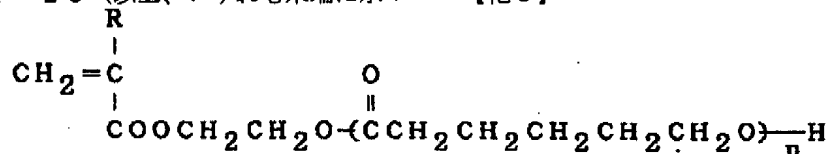
【0011】

(A) カルボキシル基含有アクリル系ポリオール

本発明における(A)成分は、焼付後の硬化物に、硬度、耐溶剤性などの諸物性を発現させるためのものである。その主鎖が実質的にアクリル系共重合体からなるため、その硬化物は耐候性、耐薬品性、耐水性などに優れたものとなる。

【0012】本発明において使用し得るカルボキシル基含有アクリル系ポリオールは、例えば、水酸基含有ビニル系重合性化合物[a1]、カルボキシル基含有ビニル系重合性化合物[a2]、(メタ)アクリル酸(アクリル酸およびメタクリル酸の意、以下同様)の誘導体[a3]などを共重合させることにより得られる。

【0013】この場合の水酸基含有ビニル系重合性化合物[a1]としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、東亜合成化学工業社製のアロニクス5700、4-ヒドロキシステレン、日本触媒化学工業社製のHE-10、HE-20、HP-10およびHP-20(以上、いずれも末端に水*



(式中、Rは水素原子またはメチル基、nは1~8の整数である。)

(式中、Rは水素原子またはメチル基、nは1以上の整数である。)

【0017】上式で表わされるビニル系モノマーの上市品としては、ダイセル社製のPlacel FA-1(R=H、n=1)、同Placel FA-4(R=H、n=4)、同Placel FM-1(R=CH₃、n=1)、同Placel FM-4(R=CH₃、n=4)、UCC社製のTONE M-100(R=H、n=2)および同TONE M-201(R=CH₃、n=1)などが挙げられる。

【0018】これら水酸基含有ビニル系重合性化合物は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。

【0019】カルボキシル基含有ビニル系重合性化合物[a2]として具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などのα、β-エチレン性不飽和カルボン酸、またはその無水物と炭素数1~20の直鎖または分岐のアルコールとのハーフエステルが挙げられる。

【0020】水酸基含有ビニル系重合性化合物と共重合

*酸基を有するアクリル酸エステルオリゴマー)、日本油脂社製のブレンマーPPシリーズ(ポリプロピレングリコールメタクリレート)、ブレンマーPEシリーズ(ポリエチレングリコールモノメタクリレート)、ブレンマーPEPシリーズ(ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールメタクリレート)、ブレンマーAP-400(ポリプロピレングリコールモノアクリレート)、ブレンマーAE-350(ポリエチレングリコールモノアクリレート)、ブレンマーNKH-5050(ポリプロピレングリコールポリトリメチレンモノアクリレート)およびブレンマーGLM(グリセロールモノメタクリレート)、水酸基含有ビニル系化合物とε-カプロラクトンとの反応により得られるε-カプロラクトン変性ヒドロキシアリキルビニル系モノマーが挙げられる。

【0014】なかでも、ε-カプロラクトン変性ヒドロキシアリキルビニル系モノマーは、塗膜に、より優れた耐衝撃性および可撓性を付与することができるので好適である。

【0015】かかるε-カプロラクトン変性ヒドロキシアリキルビニル系モノマーの代表例としては、下記一般式で表わされるビニル系モノマーが挙げられる。

【0016】

【化3】

可能な(メタ)アクリル酸の誘導体[a3]は特に限定されず、その具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、α-エチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、東亜合成化学工業社製のマクロモノマーであるAS-6、AN-6、AA-6、AB-6、AK-5、(メタ)アクリル酸のヒドロキシアリキルエステル類などのα、β-エ

チレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類とリン酸またはリン酸エステル類との縮合生成物であるリン酸エステル基含有ビニル系化合物、ウレタン結合やシロキサン結合を含む(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0021】(A)成分であるカルボキシ基含有アクリル系ポリオールは、50重量%(以下、「%」と略記する)を超えない範囲で、主鎖にウレタン結合やシロキサン結合により形成された部分を含んでいてもよく、

(メタ)アクリル酸誘導体以外のモノマーに由来する部分を含んでいてもよい。

【0022】(メタ)アクリル酸誘導体以外のモノマーには制限はなく、その具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル系化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレートなどのビニルエステルやアリル化合物；ビニルピリジン、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基含有ビニル系化合物；イタコン酸ジアミド、クロトンアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルピロリドンなどのアミド基含有ビニル系化合物；メチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロプレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、フルオロオレフィンマレイミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸などのその他のビニル系化合物が挙げられる。

【0023】(A)成分の合成方法としては、t-ブチルパーオキシアセテートなどの過酸化物系ラジカル開始剤や、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系ラジカル開始剤を用いる溶液重合法が、合成が容易であるという点で好ましい。

【0024】溶液重合法においては、必要に応じてn-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタンなどの連鎖移動剤を用いて分子量を調整するようにしてもよい。また、溶液重合に使用する溶剤は、原料モノマーなどに対して非反応性の溶剤であれば特に限定されない。

【0025】また、(A)成分は、例えば、ヘプタン、ペンタンなどの非極性有機溶剤に不溶性の重合体粒子を分散させた非水ディスページョンタイプとしてもよい。

【0026】(A)成分の分子量としては特に限定はないが、本発明の硬化性組成物から期待される耐久性などの硬化塗膜の物性(以下、「塗膜物性」と称する)の点で、数平均分子量が1,500~40,000のものが好ましく、3,000~25,000のものがさらに好ましい。

【0027】また、(A)成分は、充分に架橋し得る個数の水酸基を有するものでなければならず、強度および耐久性の点で、水酸基価が10~300mg KOH/gであるものが好ましく、30~150mg KOH/gで

あるものがさらに好ましい。また、酸価は5~120mg KOH/gであることが好ましく、10~80mg KOH/gであることがさらに好ましく、20~60mg KOH/gであることがさらに好ましい。酸価が5mg KOH/g未満では、エポキシ樹脂の架橋が不十分であり、また、120mg KOH/gを超えると組成物の貯蔵安定性が低下する。

【0028】(A)成分は1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

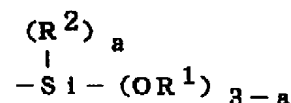
【0029】

(B)アルコキシシリル基含有アクリル系共重合体

本発明における(B)成分は、下記一般式で表わされるアルコキシシリル基を1分子中に少なくとも1個、好ましくは2個以上有するものである。1分子中のアルコキシシリル基の平均個数が1個未満であると、得られる塗膜の耐溶剤性が悪くなる。

【0030】

【化4】



(式中、 R^1 は炭素数1~10のアルキル基、フェニル基、 R^2 は水素原子または炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアリール基および炭素数1~10のアラルキル基よりなる群から選ばれた1価の炭化水素基、aは0、1または2である。)

【0031】上式で表わされるアルコキシシリル基は、

(B)成分における主鎖の末端に含まれていてもよく、側鎖に含まれていてもよく、また主鎖の末端および側鎖の双方に含まれていてもよい。

【0032】 R^1 の炭素数が10を超えると、アルコキシシリル基の加水分解反応性が低下する。

【0033】 R^1 の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、フェニル基が挙げられる。

【0034】 R^2 におけるアルキル基の具体例としては、 R^1 の説明のところで挙げたものと同様のアルキル基が挙げられ、アリール基の具体例としては、フェニル基が挙げられ、またアラルキル基の具体例としては、ベンジル基が挙げられる。

【0035】上式で表わされるアルコキシシリル基の具体例としては、後述するアルコキシシリル基含有モノマー(【化5】~【化6】参照)に含まれるアルコキシシリル基が挙げられる。

【0036】(B)成分は、その主鎖が実質的にアクリル系共重合体からなるため、得られる硬化物は耐候性、耐薬品性、耐水性などに優れたものとなる。また、アルコキシシリル基が炭素原子に直接結合しているため、硬化物は耐水性、耐アルカリ性、耐酸性などに優れたもの

となる。

【0037】(B)成分の数平均分子量は、本発明の熱硬化性上塗り塗料用組成物から得られる塗膜物性の点から、1,000~30,000の範囲が好ましく、3,000~25,000の範囲がより好ましい。

【0038】上記数平均分子量が1,000未満の場合、硬化性が低下するという問題が生じやすくなり、30,000を超える場合、貯蔵安定性が低下するという問題が生じやすくなる。

【0039】アルコキシシリル基含有アクリル系共重合体(B)は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、それらの誘導体[b1]などとアルコキシシリル基含有モノマー[b2]との共重合により得ることができる。

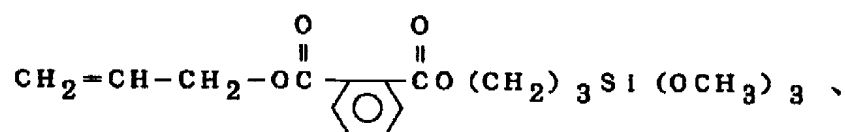
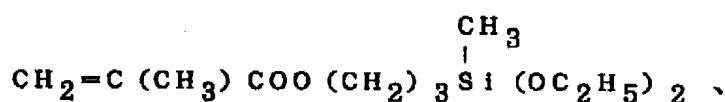
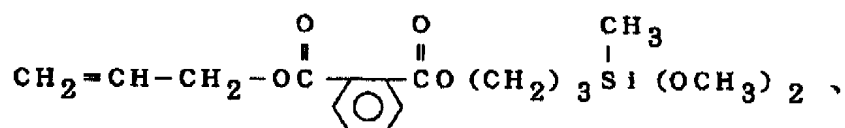
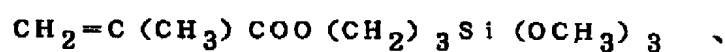
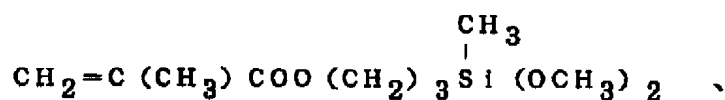
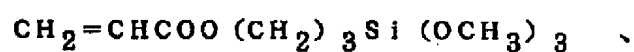
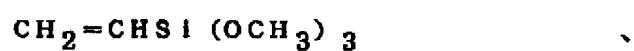
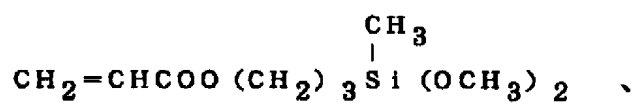
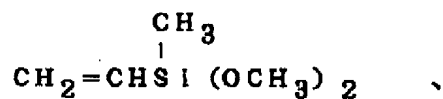
【0040】上記アクリル酸またはメタクリル酸の誘導体[b1]はくどに制限されず、その具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル、グリシジル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メ

タ)アクリルアミド、 α -エチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、東亜合成化学工業社製のアロニクスM-5700、東亜合成化学工業社製のマクロモノマーであるAS-6、AN-6、AA-6、AB-6、AK-5、ダイセル社製のPlacel FA-1、Placel FA-4、Placel FM-1、Placel FM-4、(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類などの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類とリン酸またはリン酸エステル類との縮合生成物であるリン酸エステル基含有ビニル系化合物、ウレタン結合やシロキサン結合を含む(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0041】上記アルコキシシリル基含有モノマー[b2]としては重合性二重結合を有すること以外は特に制限はなく、その具体例としては、下記式で表わされる化合物が挙げられる。その他、末端のアルコキシシリル基をウレタン結合またはシロキサン結合を介して有する(メタ)アクリレートなども含まれる。

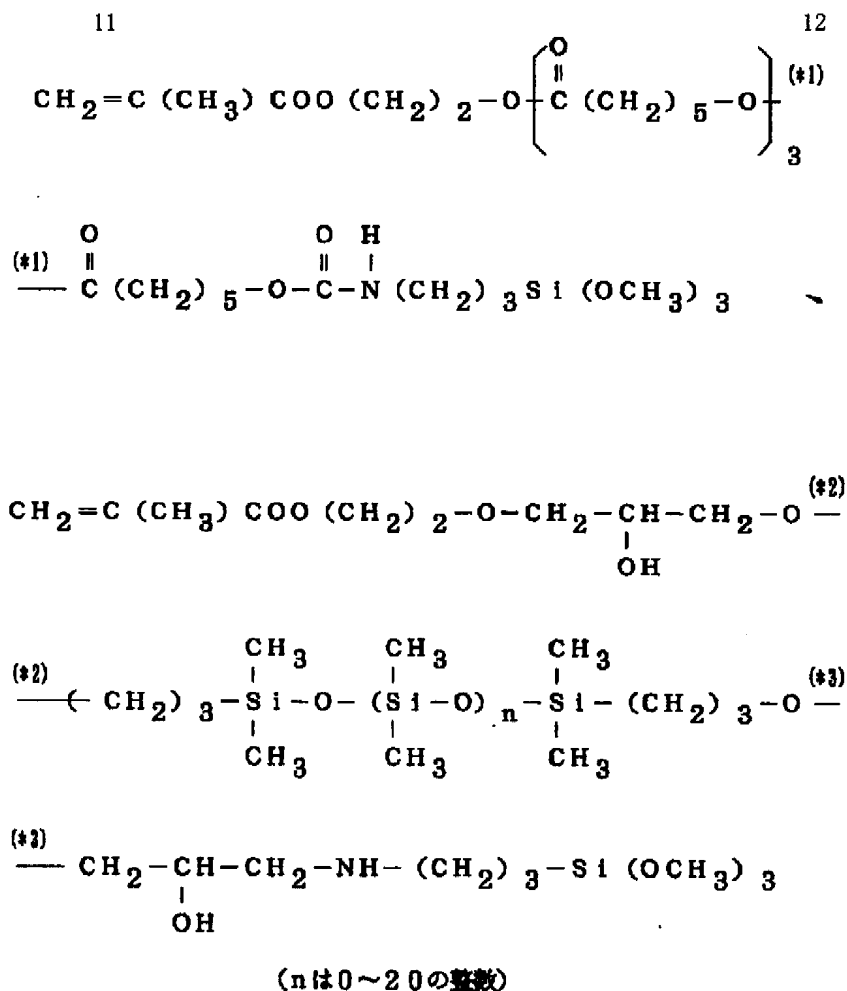
【0042】

【化5】



【0043】

【化6】



【0044】(B)成分中のアルコキシシリル基含有モノマー [b 2] により形成される部分の割合は5~90%の範囲であることが、組成物の硬化性や塗膜物性の点で好ましく、11~70%の範囲であることがより好ましい。

【0045】(B)成分には、50%を超えない範囲で、主鎖にウレタン結合やシロキサン結合により形成された部分が含まれていてもよく、(メタ)アクリル酸誘導体以外のモノマー [b 3] に由来する部分を含んでもよい。

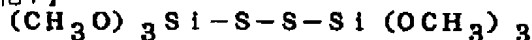
【0046】上記(メタ)アクリル酸誘導体以外のモノマー [b 3] は特に制限されず、その具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸、4-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル化合物；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸、それらの塩(アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など)、それらの酸無水物(無水マレイン酸など)、または、それらと炭素数1~20の直鎖または分岐のアルコールとのジエステルまたはハーフエステルなどの不飽和カルボン酸エステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレートなどのビニルエステルまたはア

リル化合物；ビニルピリジン、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基含有ビニル系化合物；イタコン酸ジアミド、クロトンアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルピロリドンなどのアミド基含有ビニル系化合物；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、フルオロオレフィンマレイミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸等のその他のビニル系化合物が挙げられる。(B)成分は、例えば、特開昭54-36395号公報、同57-36109号公報、同58-157810号公報などに開示される方法により製造することができるが、合成の容易さなどの点から、アゾビスイソプロピロニトリルなどのアゾ系ラジカル開始剤を用いて溶液重合法により製造するのが最も好ましい。

【0047】この溶液重合の際に、必要に応じて、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、

下記【化7】で表わされる化合物等の連鎖移動剤を用いることにより、分子量を調整することができる。また、アルコキシシリル基を分子中に有する連鎖移動剤、例えばγ-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用い、反応進行中に消費された分を連続的に補充するようにすれば、分子量調節と併せてシリル基含有アクリル系共重合体の末端にアルコキシシリル基を導入できるので好ましい。

【化7】



【0048】上記溶液重合法による場合の重合溶剤としては、炭化水素類（トルエン、キシレン、n-ヘキサン、シクロヘキサンなど）、酢酸エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、エーテル類（エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート）、ケトン類（メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、メチルイソブチルケトン、アセトンなど）など、原料モノマーに対して非反

応性の溶剤であれば特に制限なく用いることができる。【0049】（B）成分は、1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。前記した（A）成分と（B）成分との配合割合については特に制限はないが、（A）成分／（B）成分比が、重量比で9／1～1／9の範囲であることが好ましく、8／2～2／8の範囲であることがより好ましい。

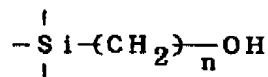
【0050】前記成分比が9／1を超える場合、本発明の組成物から得られる塗膜の耐水性が低下する傾向があり、1／9末端である場合、（A）成分を配合したこと

の効果が十分に得られなくなる傾向がある。【0051】（C）反応性オルガノポリシロキサン 本発明における（C）成分は、塗膜に撥水性を付与し、水のハジキ（例えば、耐候性試験後の水のハジキ）を持続させるとともに、塵埃などの汚染物の付着を防止するためなどに用いられる成分であり、（A）成分および（B）成分と相溶性のあるものであれば、特に制限されずに用いることができる。

【0052】（C）成分は、線状、分岐状、網状、環状のいずれの構造のものであってもよく、またオルガノ基（有機基）としては、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基など）、アルケニル基、アリール基、アリル基、フェニル基などが挙げられる。なかでも、メチル基、ビニル基、フェニル基などのオルガノ基を有するものが、工業的に製造されている、安価であるという点で実用上有利である。

【0053】上記反応性官能基としては、シラノール基、アルコキシシリル基、アルコール性水酸基、グリシジル基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシ基、アミド基、ビニル基、（メタ）アクリロキシ基などが挙げられる。なかでも、シラノール基、アルコキシシリル基、下記式【化8】で表わされるアルコール性水酸基が好ましい。

【化8】



（nは1～10の整数である。）

【0054】反応性官能基の個数は、反応性オルガノポリシロキサン（C）1分子中に1個以上が好ましい。

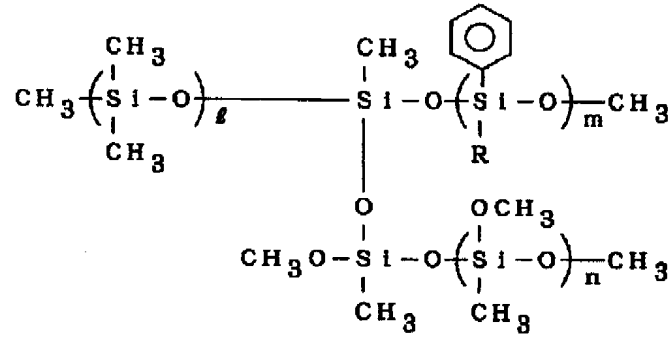
【0055】（C）成分の分子量に関しては、（A）成分および（B）成分との相溶性のある範囲において適宜選択可能であり一概には言えないが、分子量が大きくなるにつれて前記相溶性が低下する傾向がある。

【0056】1分子中に含まれるケイ素原子の個数についていえば、2～300個であることが好ましく、2～100個のものがより好ましく、3～50個のものが特に好ましい。

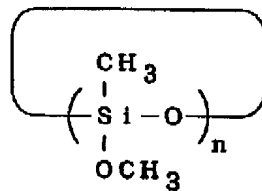
【0057】反応性オルガノポリシロキサン（C）の具体例としては、次のものが挙げられる。

【0058】反応性官能基としてアルコキシシリル基を有するものとしては、下記【化9】【化10】で表わされるものが挙げられる。

【化9】



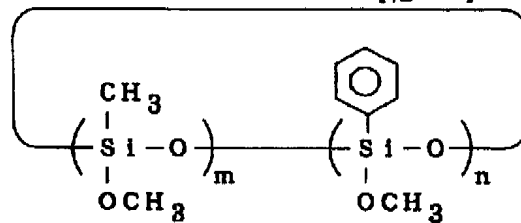
(式中、Rはフェニル基、炭素数1～4のアルキル基および水酸基よりなる群から選ばれた1価の基、 l 、 m 、 n はそれぞれ1～5の整数である。)



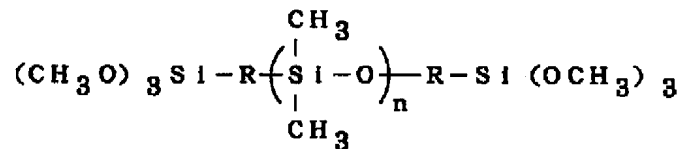
(式中、 n は2～20の整数)

【0059】

* * 【化10】

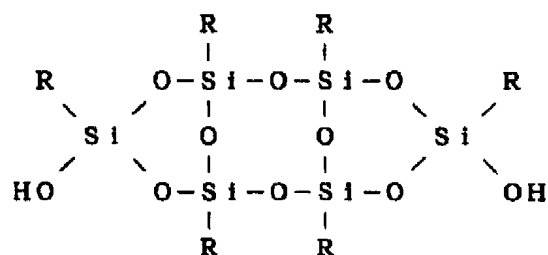
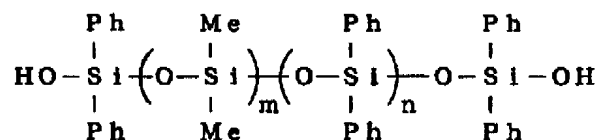
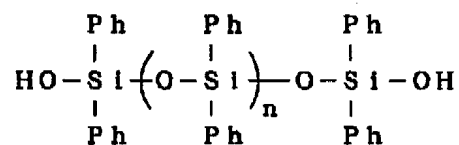
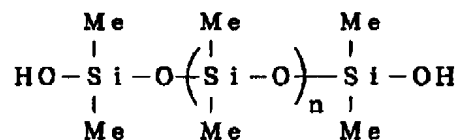


(式中、 m 、 n はそれぞれ1～10の整数である)



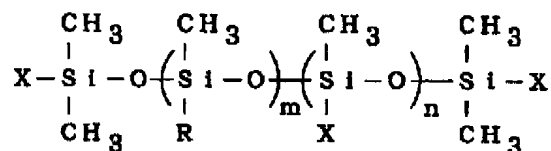
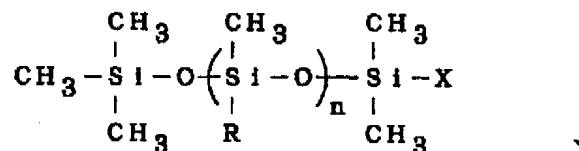
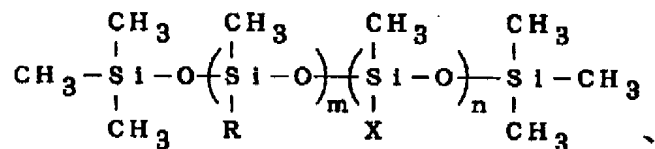
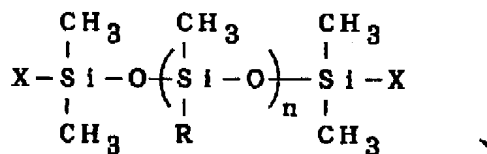
(式中、Rは直鎖状の又は分岐した C_mH_{2m} (m は1～10の整数)、 n は2～10の整数である。)

【0060】反応性官能基としてシラノール基を有する 40 られる。
ものとしては、下記【化11】で表わされるものが挙げ 【化11】



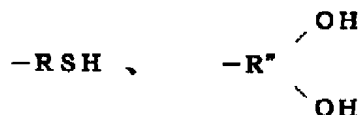
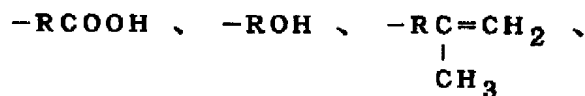
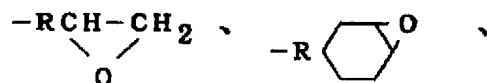
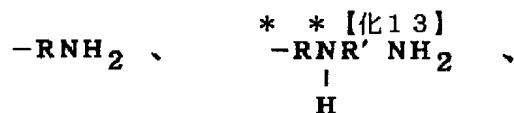
(式中、Meはメチル基、Phはフェニル基、Rはフェニル基、炭素数1～4のアルキル基または水酸基、m、nは1～50の整数である。)

【0061】その他の反応性官能基を有するものとして 【化12】
は、下記【化12】で表わされるものが挙げられる。 30



(式中、Xは下記【化13】の中から選ばれた有機官能基、Rはメチル基、フェニル基又は $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$ -基、n及びmは1~50の整数。)

【0062】



(式中、RおよびR' は、 C_nH_{2n} で表される炭化水素基、

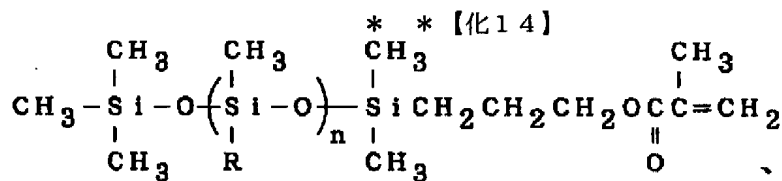
R'' は、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ で表される炭化水素基である。ただし、

いずれもnは1~10の整数であり、これらは、

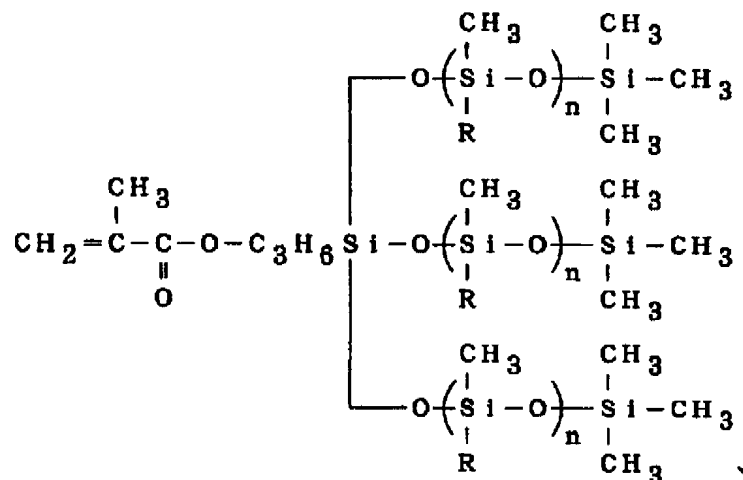
分岐していてもよく、直鎖状であってもよい。)

【0063】 (A) 成分または (B) 成分と共重合可能 50 なものとしては、下記【化14】、【化15】で表わさ

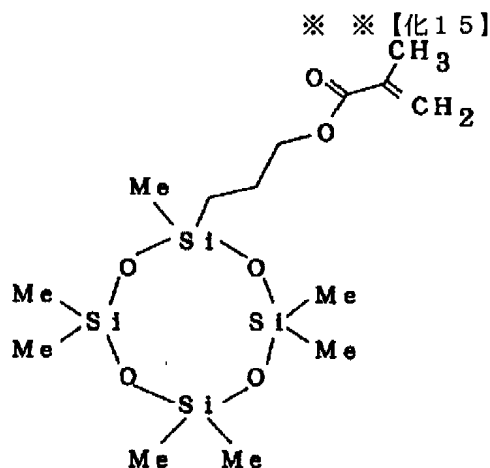
れるものが挙げられる。



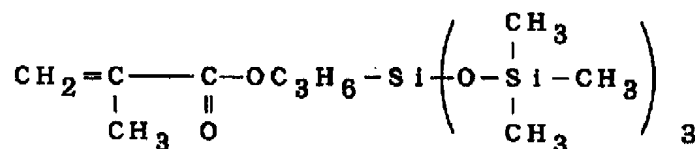
(式中、nは1~50の整数である。)



【0064】



(式中、Meはメチル基を示す)



【0065】 (C) 成分は、1種のみを単独で用いても 合は、(A) 成分および (B) 成分の固形分総量 100
よく、2種以上を併用してもよい。(C) 成分の配合割合 50 重量部 (以下、「部」と略記する。) に対して、通常

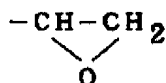
0.01~100部であり、好ましくは0.05~50部である。上記配合割合が0.05部未満であると、撥水性などが充分に発現され難く、50部を超えると、相溶性、ハジキなどの点で問題が生じる。

【0066】(D) エポキシ系樹脂

本発明で使用し得る(D)成分としては、エピクロロヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロロヒドリンービスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルーオートルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの

のごとき多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化物などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ系樹脂が使用され得る。これらエポキシ系樹脂のうちでは、特に式

【化16】



で示されるエポキシ基を少なくとも分子中に2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元的網目をつくりやすいなどの点で好ましい。

【0067】(D)成分の数平均分子量は150~10,000の範囲が好ましく、170~5,000の範囲がより好ましい。

【0068】上記数平均分子量が150未満の場合、硬度が低くなるという問題が生じやすくなり、10,000を超える場合、他の相溶性が劣るという問題が生じやすくなる。

【0069】(D)成分の配合割合は、(A)成分と(B)成分との樹脂固形分総量100部に対して1~100部が好ましく、1~50部がさらに好ましく、5~30部がさらに好ましい。上記配合割合が1部未満であると、リコート密着性の発現効果が小さく、100部を超えると、耐候性、保存安定性などの点で問題が生じる。

【0070】本発明の効果は、本発明の組成物を被塗布物に塗布することにより、該被塗布物に撥水保持性とリコート密着性とをバランスよく併せ持つ硬化物(塗膜)が形成することであるが、これは(A)成分、(B)成

分、(C)成分及び(D)成分の4成分によって初めて達成されることである。

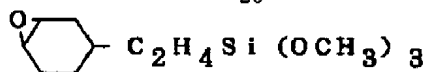
【0071】つまり、(A)成分と(B)成分と(C)成分の3成分系から成る組成物は、優れた撥水保持性を有するもののリコート密着性に問題がある。しかし、これにエポキシ系樹脂(D)を配合することによりリコート密着性が改良されるのみならず、撥水保持性を高めることができる。

【0072】その他

硬化時間を短縮するために、本発明の熱硬化性上塗り塗料用組成物に硬化触媒を配合してもよい。

【0073】その場合の硬化触媒の具体例としては、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレエート、ジオクチルスズジマレエートのポリマー、オクチル酸スズ等の有機スズ化合物；リン酸、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノデシルホスフェート、ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジデシルホスフェートなどのリン酸またはリン酸エステル；プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、グリシジルメタクリレート、グリシドール、アクリルグリシジルエーテル、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、下記【化17】で表わされる化合物、油化シェルエポキシ社製のカーデュラE、同エビコート828、同エビコート1001などのエポキシ化合物とリン酸および/またはモノ酸性リン酸エステルとの付加反応物；有機チタネート化合物；トリス(エチルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(アセチルアセトナート)アルミニウムなどの有機アルミニウム化合物；テトラブチルジルコネート、テトラキス(アセチルアセトナート)ジルコニウム、テトライソブチルジルコネート、ブトキシトリス(アセチルアセトナート)ジルコニウムなどの有機ジルコニウム化合物；マレイン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、イタコン酸、クエン酸、コハク酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、これらの酸無水物、パラトルエンスルホン酸などの酸性化合物；ヘキシルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、N,N-ジメチルドデシルアミン、ドデシルアミンなどのアミン類；これらアミンと酸性リン酸エステルとの混合物または反応物、たとえば、KING INDUSTRIES(キング インダストリーズ)社製のNACURE 5225、NACURE 5543、NACURE 5925；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ性化合物が挙げられる。

【化17】



【0074】上記例示の硬化触媒のうち、有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの混合物または反応物、飽和または不飽和の多価カルボン酸もしくはその酸無水物、反応性シリコン化合物、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物またはこれらの2種以上の混合物が、活性が高く好ましい。

【0075】上記硬化触媒は1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。硬化触媒の配合量は特に制限されないが、(A)成分および(B)成分の樹脂固形分の総量100部に対し、通常0.1~20部の範囲が好ましく、0.1~10部の範囲がより好ましい。硬化触媒の配合量が0.1部未満であると硬化性が低下する傾向があり、20部を超えると塗膜の外観が悪くなる傾向があるので、共に好ましくない。

【0076】また、本発明の熱硬化性組成物は、通常溶剤を配合して用いられる。使用し得る溶剤としては、非反応性の溶剤であれば特に制限されず、その具体例としては、一般の塗料、コーティング剤などに用いられている脂肪族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルキルアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、アルコールエステル、ケトンアルコール類、エーテルアルコール類、ケトンエーテル類、ケトンエステル類、エステルエーテル類などが挙げられる。中でも、組成物の保存安定性が改善される点で、アルキルアルコール類が好ましい。

【0077】上記アルキルアルコール類としては、アルキル基の炭素数が1~10のものが好ましく、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、エチレングリコールモノエーテルなどが挙げられる。

【0078】本発明における溶剤は1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0079】溶剤としてのアルコールの配合量に特に制限はないが、(A)成分および(B)成分の樹脂固形分の総量100部に対し、50部以下が好ましく、10部以下がより好ましい。

【0080】一般に、溶剤の配合量は、(A)成分および(B)成分の各分子量および両者の組成比によって異なり、実用上必要とされる固形分濃度および粘度に合わせて調製される。

【0081】また、長期にわたる繰り返し使用に対して問題のない保存安定性を確保するためには、本発明の熱

硬化性組成物に脱水剤を配合することが好ましい。

【0082】使用し得る脱水剤の具体例としては、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、メチルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルシリケート、エチルシリケートなどの加水分解性エステル化合物が挙げられる。

【0083】脱水剤は、(B)成分の重合前に加えてもよく、重合後に加えてもよく、重合中に加えてもよい。

10 【0084】脱水剤の添加量に特に制限はないが、(A)成分および(B)成分の樹脂固形分の総量100部に対して、100部以下が好ましく、50部以下がより好ましい。

【0085】上記したアルキルアルコールと脱水剤とを併用することにより、保存安定性を著しく改良することができる。

【0086】本発明の熱硬化性上塗り塗料用組成物に、用途に応じて、希釈剤、体質顔料などの顔料、紫外線吸収剤、光安定剤、沈降防止剤、レベリング剤などの添加剤；ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレートなどの繊維素；メラミン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩化ゴム、ポリビニルブチラールなどの樹脂；充填剤などを添加してもよい。

【0087】本発明の熱硬化性上塗り塗料用組成物を各種塗布方法、例えば、浸漬、吹きつけ、刷毛塗りなどの常法により被塗物に塗布した後、通常30℃以上、好ましくは55~350℃で硬化させることにより、被塗物の表面に撥水保持性、リコート密着性、耐久性などに優れた硬化塗膜を形成することができる。

30 【0088】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0089】合成例1 (カルボキシル基含有アクリル系ポリオール(A-1)の合成)

20 攪拌機、温度計、還流冷却器、チッ素ガス導入管および滴下ロートを備えた反応容器に、酢酸ブチル31.3部、キシレン9.5部を重合溶剤として仕込み、チッ素ガス導入管にてチッ素ガスを導入しつつ110℃に昇温したのちに、下記[表1]に示す組成の混合物を同表に示す割合で滴下ロートより5時間かけて等速滴下した。上記混合物の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部、トルエン3.8部を1時間かけて滴下した。次いで、110℃で2時間反応させて冷却し、樹脂溶液にキシレンを加えて固形分濃度を60%に調製してカルボキシル基含有アクリル系ポリオール(A-1)を得た。この重合体(A-1)の水酸基価(mg KOH/g solid)は112、数平均分子量は10,500、酸価(mg KOH/g solid)は5

5であった。

【0090】合成例2（カルボキシル基含有アクリル系ポリオール（A-2）の合成）

合成例1と同様の反応容器に、酢酸ブチル31.3部、キシレン9.5部を重合溶剤として仕込み、チッ素ガス導入管にてチッ素ガスを導入しつつ110℃に昇温した後、下記〔表1〕に示す組成の混合物を同表に示す割合で滴下ロートより5時間かけて等速滴下した。上記混合物の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部、トルエン3.8部を1時間かけて滴下した。次いで、110℃で2時間反応させて冷却し、樹脂溶液にキシレンを加えて固形分濃度を60%に調製してカルボキシル基含有アクリル系ポリオール（A-2）を得た。この重合体（A-2）の水酸基価（mg KOH/g solid）は112、数平均分子量は10,200、酸価（mg KOH/g solid）は31であった。

【0091】合成例3（アルコキシシリル基含有アクリル系共重合体（B-1）の合成）

合成例1と同様の反応容器に、キシレン45.9部を重合溶剤として仕込み、チッ素ガスを導入しつつ110℃に昇温した後、下記〔表1〕に示す組成の混合物を同表に示す割合で滴下ロートより5時間かけて等速滴下し

た。上記混合物の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部、トルエン5部を1時間かけて等速滴下した。次いで、110℃で2時間熟成させた後冷却し、樹脂溶液にキシレンを加えて固形分濃度を60%に調製してアルコキシシリル基含有アクリル系共重合体（B-1）を得た。この重合体（B-1）の数平均分子量は6,100であった。

【0092】合成例4（アルコキシシリル基含有アクリル系共重合体（B-2）の合成）

合成例1と同様の反応容器に、キシレン45.9部を重合溶剤として仕込み、チッ素ガスを導入しつつ110℃に昇温した後、下記〔表1〕に示す組成の混合物を同表に示す割合で滴下ロートより5時間かけて等速滴下した。上記混合物の滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部、トルエン5部を1時間かけて等速滴下した。次いで、110℃で2時間熟成した後冷却し、樹脂溶液にキシレンを加えて固形分濃度を60%に調製してアルコキシシリル基含有アクリル系共重合体（B-2）を得た。この重合体（B-2）の数平均分子量は6,000であった。

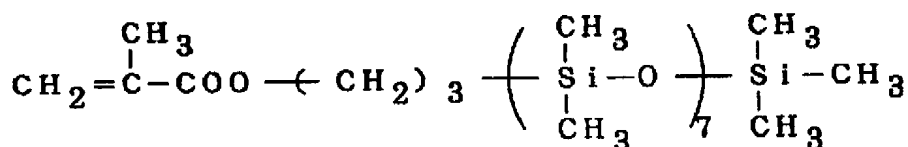
【0093】

【表1】

	合 成 例			
	1 (A-1)	2 (A-2)	3 (B-1)	4 (B-2)
キシレン	18.0	18.0	13.5	13.5
スチレン			12.8	12.8
メタクリル酸メチル	11.7	9.7	40.4	32.8
アクリル酸n-ブチル	32.5	32.5		
Placel FM-1 (*1)	48.8	48.8		
FM 0711 (*2)		5.0		5.0
メタクリル酸ステアリル			6.9	6.9
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン			39.9	47.5
アクリル酸	7.0	4.0		
2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル	1.8	1.8	4.5	4.5
数 平 均 分 子 量	10500	10200	6100	6000
水酸基価 (mgKOH/g solid)	112	112	—	—
酸 価 (mgKOH/g solid)	55	31	—	—

(*1) メタクリル酸2-ヒドロキシエチル：ε-カプロラクトン=1：1（重量比）
の反応物（ダイセル（株）製）

(*2) 下記構造式で表わされる化合物（チッソ石油化学（株）製）



【0094】実施例1～8および比較例1～4

下記〔表2〕および〔表3〕に示す各成分（A成分～D成分）を同表に示した樹脂固形分比で混合し、トップコートクリア塗料を調製した。脱脂およびリン酸化処理を施した軟鋼板に、自動車用エポキシアミド系カチオン電着プライマーおよび中塗サーフェーサーを塗装した塗板を試験片とし、その上に市販のアクリルメラミン樹脂塗料（シルバーマトリックベース）を塗布した後、ウェット・オン・ウェット方式で、上記各トップコートクリア塗料にチヌビン900（チバガイギー社製のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤）およびチヌビン292（チバガイギー社製のヒンダードアミン系光安定剤）を、樹脂固形分100部に対してそれぞれ1部を添加し、スプレー可能な粘度までキシレンにて希釈し、140℃で30分間焼き付けた。このときのベースコートの乾燥膜厚は約15μm、トップコートクリア塗料の乾燥膜厚は約30μmであった。

【0095】得られた各塗装物における①水に対する接

触角、②リコート密着性、③耐水性、④耐酸性を、それぞれ下記に示した方法により測定した。結果を〔表2〕及び〔表3〕に併記する。

【0096】①接触角

FACE接触角計CA-P型（協和界面科学社製）を用い、初期および耐候性試験を行なった後の各塗装物の水に対する接触角を測定した。耐候性試験は、アトラス社製のユウブコンを用い、紫外線照射70℃にて8時間、水凝集（暗黒）50℃にて4時間を1サイクルとして、合計1400時間促進試験を行なった。

【0097】②リコート密着性

上記各塗装物に、さらにアクリルメラミン樹脂塗料（シルバーマトリックベース）を塗装した後、ウェット・オン・ウェット方式で、上記トップコートクリア塗料を塗装し、140℃で30分間焼き付けた。焼き付け後の塗装物をJIS K5400に準拠した基盤目試験法により試験した。25/25を評点10点とし、0/25を評点0点として評価した。

40

50

【0098】③耐水性

リコートを行なった試験片を用い、40℃温水に10日間浸漬し、取出し後、外観変化、密着性を調べた。

(評価基準)

外観性 ツヤビケ、白化、ブリストアが全くない場合：

○

ツヤビケ、白化がやや認められる場合：△

ツヤビケ、白化が著しい場合：×

密着性 リコート密着性試験法に準じる。

【0099】④耐酸性

40% H_2SO_4 を約0.2mlスポットし、60℃で30分間加熱した後、塗膜状態を調べた。

(評価基準)

異常なしの場合：○

やや光沢低下、スポット跡が認められる場合：△

塗膜にフクレや溶解が認められる場合：×

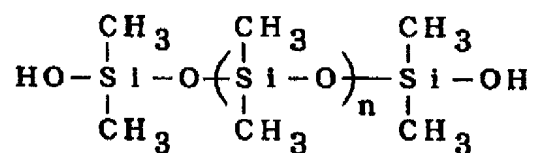
【0100】

【表2】

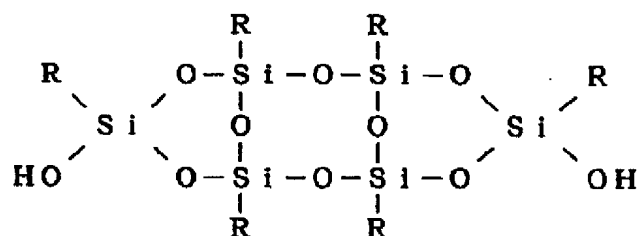
		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
A成分	A-1	40	40	40	40				
	A-2					50	50	50	50
B成分	B-1	60	60	60	60				
	B-2					50	50	50	50
C成分	PS-340	0.3	0.3	0.3	0.3				
	SH6018					15	15	15	15
D成分	エポライト 100MF	5	10	20	30				
	エポライト 4000					5	10	20	30
塗膜物性	接触角	初期	85	86	86	85	86	87	87
		耐候試験後	76	79	80	77	76	79	81
	リコート密着性		8	10	10	10	8	9	10
	耐水性	外観変化	○	○	○	○	○	○	○
		密着性	10	10	10	9	10	10	10
性	耐酸性		○	○	○	○	○	○	○

PS-340 ; チッソ石油化学 (株) 製

末端シラノールオルガノポリシロキサン (分子量=700)



SH6018 ; 東レシリコン (株) 製

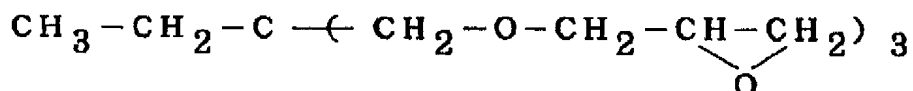


(R ; -CH₃、-Ph、-OH 分子量=1,600)

			比較例			
			1	2	3	4
A成分	A-1		40	40		
	A-2				50	50
B成分	B-1		60	60		
	B-2				50	50
C成分	PS-340			0.3		
	SH6018					15
D成分	エポライト 100MF					
	エポライト 4000					
塗膜物性	接触角	初期	78	86	86	86
		耐候試験後	56	74	74	75
	リコート密着性		10	0	0	0
	耐水性	外観変化	○	○	○	○
		密着性	10	0	0	0
	耐酸性		○	○	○	○

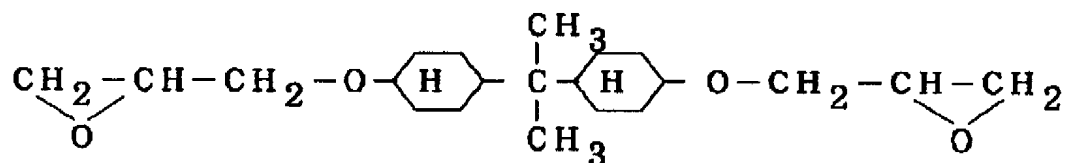
エポライト 100MF ; 共栄社油脂化学工業 (株) 製

トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル



エポライト 4000 ; 共栄社油脂化学工業 (株) 製

水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル



【0102】 [表2] および [表3] より、本発明に係る熱硬化性上塗り塗料用組成物は、耐候性試験後も接触角の低減が小さく、またリコート密着性に優れていることが分かる。

【0103】

【発明の効果】 本発明に係る熱硬化性上塗り塗料用組成物は、撥水性の保持性およびリコート密着性の物性バランスに優れるなど、本発明は優れた特有の効果奏する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 9 D 143/04

183/04

識別記号

P G L

P M U

庁内整理番号

F I

技術表示箇所